

PASTILLES DE CONTACTS ELECTRIQUES

Pastilles de contacts électriques

| | |
|--|----|
| Introduction | 27 |
| 2.1. Propriétés générales des matériaux de contact | 28 |
| 2.1.1. Changements d'états | 28 |
| 2.1.2. Conductivité électrique k_{el} | 29 |
| 2.1.3. Conductivité thermique λ | 31 |
| 2.1.4. Capacité calorifique..... | 36 |
| 2.1.5. Inertie chimique..... | 37 |
| 2.1.6. Tenue mécanique..... | 38 |
| 2.2. Différents types de matériaux de contact | 39 |
| 2.2.1. Matériaux à base de cuivre..... | 39 |
| 2.2.2. Matériaux à base d'argent | 39 |
| 2.3. Procédés de fabrication des contacts électriques Ag-MeO | 43 |
| 2.3.1. Elaboration des poudres | 43 |
| 2.3.2. Elaboration des contacts..... | 44 |
| 2.4. Comportement des matériaux de contact durant un arc électrique..... | 45 |
| 2.4.1. Changements de phase dus à l'arc sur les contacts | 45 |
| 2.4.2. Dissociation des oxydes et oxydation | 47 |
| 2.4.3. Contraintes thermomécaniques dans les contacts | 47 |
| Conclusion..... | 49 |

Table des illustrations
Figures

| | |
|--|----|
| Figure 2.1. Résistivité électrique des principaux alliages industriels (d'après ASHBY ³⁵) | 29 |
| Figure 2.2. Conductivités thermiques en fonction de la fraction volumique pour différents modèles. | 34 |
| Figure 2.3. Conductivités thermiques d'Ag, Ag-SnO ₂ 12%W et de Cu en fonction de la température | 35 |
| Figure 2.4. Capacités calorifiques volumiques d'Ag, Ag-SnO ₂ et de Cu en fonction de la température | 37 |
| Figure 2.5. Structure d'un rivet d'Ag-SnO ₂ | 44 |
| Figure 2.6. Effet de l'arc électrique sur un contact en matériaux composites (d'après DOREMIEUX ⁸¹) | 45 |
| Figure 2.7. Modèle d'éjection radiale de HANTZSCHE (d'après CHABRERIE) | 46 |
| Figure 2.8. Mise en rotation du bain fondu par effet MARANGONI et effet inductif..... | 46 |

Tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 2.1. Températures et enthalpies de changement d'état " | 28 |
| Tableau 2.2. Conductivité thermique de l'argent solide en fonction de la température..... | 32 |
| Tableau 2.3. Conductivité thermique de l'argent liquide en fonction de la température | 33 |
| Tableau 2.4. Conductivité thermique de l'oxyde d'étain en fonction de la température | 33 |
| Tableau 2.5. Conductivité thermique de l'Ag-SnO ₂ à 298K en fonction de la fraction de renfort | 33 |
| Tableau 2.6. Les différents procédés d'élaboration des poudres d'Ag-SnO ₂ | 43 |

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les applications principales des matériaux de contact électrique.

Nous allons, dans ce chapitre, préciser les propriétés qu'ils doivent présenter, qu'elles soient thermophysiques, chimiques ou mécaniques.

Nous détaillerons aussi les grandes familles de matériaux de contact électrique, qu'ils soient à base de cuivre ou d'argent.

Nous présenterons dans la troisième partie les différents procédés d'élaboration des matériaux de contact.

Enfin, nous nous intéresserons tout particulièrement au comportement du matériau lorsqu'il est soumis à un arc électrique.

2.1. Propriétés générales des matériaux de contact

Les matériaux de contacts doivent :

- Présenter des températures de fusion adéquates ;
- Avoir des conductivités électrique et thermique élevées ;
- Etre suffisamment inertes vis-à-vis de l'atmosphère dans laquelle ils seront placés pour éviter la formation de films isolants ;
- Présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour supporter les forces appliquées lors de l'écrasement des contacts.

2.1.1. Changements d'états

Les changements d'état de la matrice et du renfort conditionnent pour une bonne part les performances des contacts en présence d'arc.

Les paramètres à prendre en compte sont les températures de fusion et d'ébullition de la matrice ainsi que les chaleurs latentes correspondantes, la température de vaporisation du renfort et sa chaleur latente, ainsi que les réactions éventuelles de changement de phase. Ces chaleurs latentes jouent le rôle de puits thermique en absorbant une partie de l'énergie de l'arc électrique. Les oxydes présentant des températures basses de changement d'état sont donc favorisés. Cependant, une température trop basse de changement d'état entraîne des problèmes de stabilité de l'oxyde lors de l'élaboration des pastilles de contact électrique. Elle favorise de plus le soudage et l'érosion par l'arc à cause de l'apparition en surface d'une couche de métal liquide. Une température trop haute favorise les réamorçages d'arc électrique.

Le tableau 2.1 donne les caractéristiques des changements d'état des principaux matériaux de contact électrique.

| | Température de fusion (K) | Température d'ébullition (K) | Chaleur latente de fusion (kJ.mol ⁻¹) | Chaleur latente d'ébullition (kJ.mol ⁻¹) | Température de dissociation (K) | Chaleur latente de dissociation (kJ.mol ⁻¹) |
|------------------|---------------------------|------------------------------|---|--|---------------------------------|---|
| Ag | 1235 | 2483 | 11,95 | 254,1 | - | - |
| Cu | 1357 | 2855-2868 | 13,05 | 304,6 | - | - |
| SnO ₂ | 1893 | 2750 | - | - | 2300 | 580.8 |
| WC | 3070-3140 | - | - | - | 3070 | - |

Tableau 2.1. Températures et enthalpies de changement d'état^{31,32,33}

2.1.2. Conductivité électrique k_{el}

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un corps ou d'une solution à laisser passer le courant électrique. Elle est exprimée en $S.m^{-1}$. Le pourcentage IACS³⁴ (International Annealed Copper Standard) est défini par le rapport entre la conductivité du matériau et celle d'un étalon de cuivre choisi comme référence 100% :

$$C = (k_{el} / 1.724) \times 100 \quad (2.1)$$

Avec k_{el} : conductivité électrique (en $S.m^{-1}$)

L'inverse de la conductivité, la résistivité ρ , est exprimée en Ohm.m.

2.1.2.1 Influence des conductivités sur le choix des matériaux de contact

Un contacteur ou un disjoncteur doit laisser passer le courant en position fermée. Il s'échauffe alors par effet Joule. Cet effet doit être contrôlé : les normes préconisent une augmentation de température inférieure à 70°C entre les bornes de connexion des contacteurs lors du passage du courant. Les contacts doivent donc être de bons conducteurs électriques et thermiques. Les résistivités des principaux métaux sont représentés sur la figure 2.2³⁵.

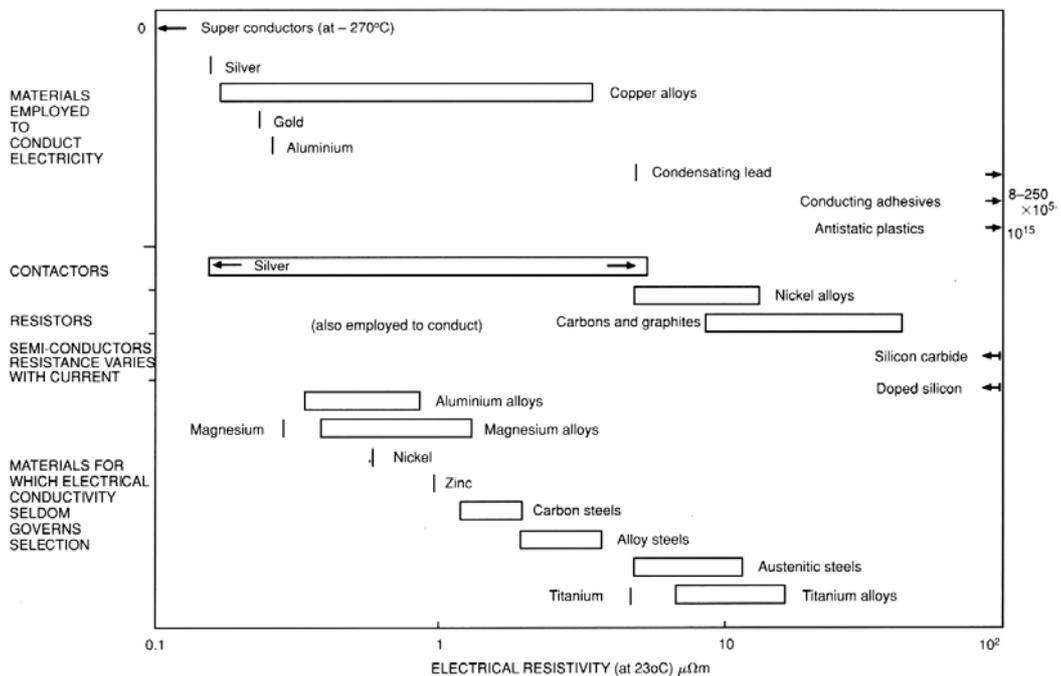


Figure 2.1. Résistivité électrique des principaux alliages industriels (d'après ASHBY³⁵)

On constate que les meilleurs alliages sont à base de cuivre ou à base d'argent. Ceci explique l'emploi massif de ces deux éléments dans les lignes conductrices des disjoncteurs et des contacteurs. L'argent a une conductivité électrique supérieure de 8% à celle du cuivre : malgré son coût plus élevé, il est préférentiellement utilisé pour les pastilles de contact d'intensité importante. Il a de plus une bonne

résistance à l'oxydation. L'or est rarement utilisé en raison de son prix élevé. Il est cependant totalement inoxydable. Quand l'atmosphère, particulièrement oxydante, interdit l'utilisation d'un autre élément, on réalise un dépôt de quelques microns d'or par galvanoplastie. Ce dépôt ne permet le passage que des courants faibles, comme ceux utilisés dans la connectique bas niveau. Le matériau le plus utilisé pour les forts courant est l'argent.

2.1.2.2 Conductivité électrique des métaux purs

La conduction électrique dans les métaux purs est principalement électronique. La fonction de distribution d'équilibre global $f^{(0)}$, correspondant à la densité des porteurs de charges ayant une énergie donnée et se trouvant à l'équilibre, obéit alors à la statistique de FERMI – DIRAC. Elle apparaît dans l'équation de BOLTZMANN par :

$$f^{(0)}(\underline{r}, \varepsilon_k, t) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}}} \quad (2.2)$$

Avec μ : niveau de FERMI ;

\underline{r} : position du niveau de FERMI ;

ε_k : énergie du porteur de charge considéré ;

k_B : constante de BOLTZMANN.

L'intégrale de collision traduit l'évolution temporelle de l'énergie du porteur de charge par suite d'une collision. Elle permet de réaliser un bilan d'énergie. Elle fait apparaître le temps de relaxation τ :

$$(df/dt)_{\text{coll.}} = (f - f^{(0)}) / \tau \quad (2.3)$$

Avec τ : temps de relaxation (temps moyen séparant deux chocs électroniques consécutifs) ;

f : fonction de distribution.

La densité de courant électrique se calcule à partir de la fonction de distribution f par :

$$J = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f \cdot v dk \quad (2.4)$$

Avec J : densité de courant dans le conducteur ;

e : charge du porteur de charge ;

f : fonction de distribution (fonction de k) ;

v : vitesse du porteur de charge (fonction de k) ;

k : état énergétique du porteur de charge.

La conductivité électrique k_{el} du matériau est définie par l'équation :

$$j_x = k_{el} E_x \quad (2.5)$$

avec j_x : composante selon la coordonnée x de la densité de courant dans le conducteur ;

E_x : champ électrique appliqué dans la direction x.

L'intégration sur un volume contenant plusieurs porteurs de charges au moyen des équations 2.2 à 2.5 donne alors :

$$k_{el} = n e^2 \tau / m \quad (2.6)$$

Avec n : concentration en électrons libres ;

m : masse de l'électron ;

e : charge élémentaire électronique.

Pour les métaux purs, la conductivité est essentiellement régie par le temps de relaxation car la concentration en électrons varie peu. Ainsi, quand la température augmente, les ions oscillent de plus en plus fort autour de leur position d'équilibre et diffusent des électrons. Il en résulte que le temps de relaxation diminue et donc que la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de température.

La conductivité du métal pur est alors proportionnelle à T selon la loi de BLOCH-GRÜNESEIN³⁶.

Par exemple, la conductivité électrique de l'argent pur vaut $6.25 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ à 293K et $1.19 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$ à 1233K (soit sa température de fusion).

2.1.2.3 Conductivité électrique dans les alliages ou pseudo-alliages

La résistivité d'un métal dopé ρ s'écrit :

$$\rho = \rho_{\text{dopant}} + \rho_T \quad (2.7)$$

Avec ρ_{dopant} : résistivité du dopant dans le métal considéré,

ρ_T : résistivité du métal pur à la température.

Un alliage peut être considéré comme un métal dopé avec un second métal. Par exemple, pour un alliage dont le métal de base a une résistivité électrique inférieure au métal d'apport (comme dans le cas des contacts électriques à base d'argent), la résistivité de la solution solide est supérieure à celle de l'alliage. Les atomes du second métal freinent les électrons, d'autant plus s'ils sont répartis de manière homogène : la détermination de ρ_{dopant} est délicate car elle dépend de la répartition du dopant. Ainsi, la conductivité d'un cermet (céramique dans un métal) doit être comprise entre celle de la matrice seule et celle donnée par l'équation 2.6 dans le cas d'une répartition homogène de la céramique.

2.1.3. Conductivité thermique λ

La conductivité thermique λ est la quantité de chaleur échangée par conduction à travers un corps par unité de temps, de surface, d'épaisseur et de température.

Elle est définie par la relation de FOURIER si elle est considérée comme indépendante de la température :

$$\underline{\phi} \cdot \underline{n} = -\lambda \cdot \underline{\text{grad}}(T) \quad (2.8)$$

Avec ϕ : densité de flux de chaleur ;

T : température ;

\underline{n} : vecteur normal.

La conductivité thermique λ est définie au niveau microscopique par l'énergie moyenne des particules permettant la conduction :

$$\lambda = C v l_m / 3 \quad (2.9)$$

Avec C : capacité thermique du système de particules considéré ;

v : leur vitesse moyenne ;

l_m : leur libre parcours moyen.

Dans les métaux purs, la conduction thermique (comme la conduction électrique) est assurée par les électrons. La relation précédente devient :

$$\lambda = n \pi^2 k_B^2 T \tau / 3 m \quad (2.10)$$

Avec k_B : constante de BOLTZMANN;

n : concentration en électrons;

τ : temps de relaxation;

m : masse des porteurs de charge.

La conductivité électrique et la conductivité thermique sont alors liées par la relation de WIEDERMANN-FRANZ :

$$\lambda / k_{el} = L T \quad (2.11)$$

Avec L : coefficient de LORENTZ, $L = \frac{\pi^2 k_B}{3e^2}$, $L = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ J } \Omega \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ pour l'argent à 273K.

T : température absolue.

Si l'on connaît k_{el} , cette relation permet d'estimer λ . Rappelons qu'elle n'est applicable que pour les matériaux dont la conduction thermique et la conduction électrique sont véhiculées principalement par les électrons. C'est le cas des métaux et de quelques oxydes.

La conductivité thermique de l'argent à l'état solide est donnée dans le tableau suivant :

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| T(K) | 90 | 273 | 373 | 723 |
| $\lambda \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$ | 425,9 | 418,4 | 410,0 | 355,6 |

Tableau 2.2. Conductivité thermique de l'argent solide en fonction de la température³⁷

Pour l'état liquide, Smithells Handbook³⁸ donne les valeurs :

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| T(K) | 1233 | 1273 | 1373 | 1473 | 1573 | 1673 |
| λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) ³⁷ | 174.8 | 176.5 | 180.8 | 185.1 | 189.3 | 193.5 |

Tableau 2.3. Conductivité thermique de l'argent liquide en fonction de la température

La conductivité thermique du SnO₂ pur à hautes températures n'a jamais fait l'objet d'une publication. Toutefois, Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials³⁹ donne les valeurs suivantes à des températures proches de l'ambiante :

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| T(K) | 300 | 323 | 373 | 423 |
| λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | 31,6 | 30,7 | 26,8 | 22,4 |

Tableau 2.4. Conductivité thermique de l'oxyde d'étain en fonction de la température

La conductivité thermique de l'Ag-SnO₂ en fonction de la proportion d'oxyde d'étain a fait l'objet de rares investigations⁴⁰:

| | | | |
|--|-----|-----|-----|
| Fraction massique de SnO ₂ (%) | 8 | 10 | 12 |
| Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | 335 | 330 | 315 |

Tableau 2.5. Conductivité thermique de l'Ag-SnO₂ à 298K en fonction de la fraction de renfort

Il est possible d'estimer la contribution du renfort et du métal par différentes lois.

On définit souvent, par analogie avec l'électricité, des résistances thermiques et des conductances thermiques.

Pour des conductances en parallèle, la loi parallèle permet de calculer la conductivité thermique de l'ensemble des conductances par :

$$\lambda_c = \lambda_r \cdot f + (1 - f) \lambda_m \quad (2.12)$$

Avec f : fraction volumique de renfort,

λ_r : conductivité thermique du renfort ;

λ_c : conductivité thermique du composite ;

λ_m : conductivité thermique de la matrice.

De même, pour des conductances en série, la loi série est donnée par :

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{f}{\lambda_r} + \frac{1-f}{\lambda_m} \quad (2.13)$$

MAXWELL⁴¹, en 1873 et plus tard ESHELBY⁴² ont proposé une loi tenant compte de la forme du renfort dans la matrice. Celle-ci donne, pour des particules sphériques :

$$\lambda_c = \left(\frac{2\lambda_m(1-f) + \lambda_r(1+2f)}{\lambda_m(2+f) + \lambda_r(1-f)} \right) \lambda_m \quad (2.14)$$

La forme du renfort et sa distribution dans la matrice ont une grande importance pour le calcul de la conductivité par homogénéisation.

Nous proposons deux lois phénoménologiques :

- la loi des mélanges modifiée, définie par :

$$\lambda_c = \alpha (f \cdot \lambda_r + (1-f) \cdot \lambda_m) \quad (2.15)$$

- la loi série et parallèle, définie par :

$$\lambda_c = \frac{\lambda_r \lambda_m}{\lambda_m \cdot f + \lambda_r (1-f)} + \beta (\lambda_r f + (1-f) \lambda_m) \quad (2.16)$$

Avec α et β : paramètres définis par la conductivité du composite contenant 8% massique de renfort.

La figure 2.2 illustre l'évolution de la conductivité thermique du composite en fonction de la fraction volumique de renfort pour les cinq lois évoquées ci-dessus, ainsi que les valeurs expérimentales de SLADE³⁹ pour l'argent – oxyde d'étain.

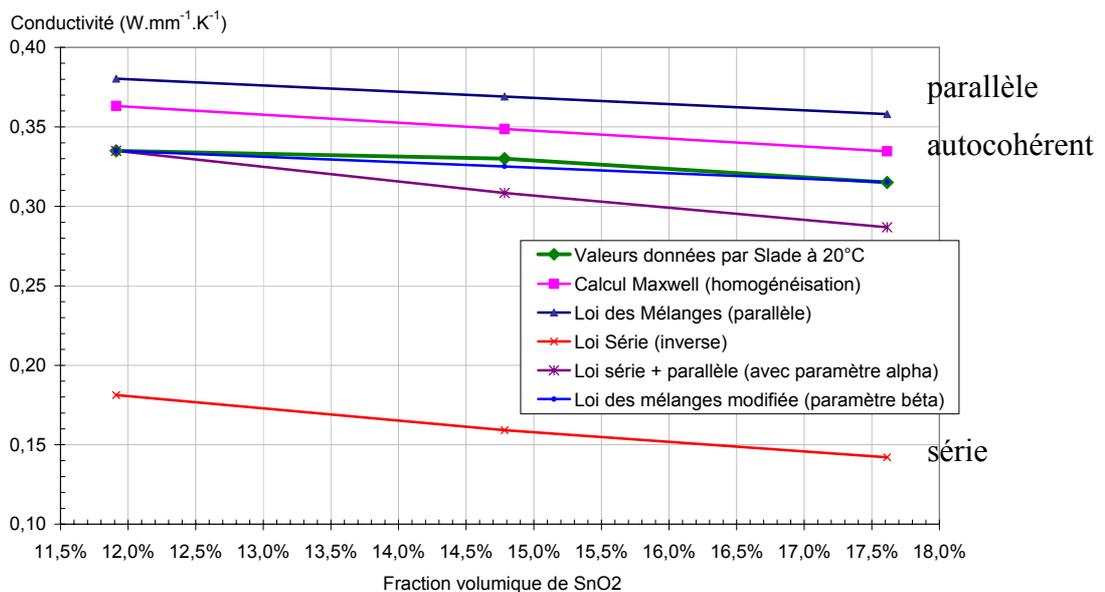


Figure 2.2. Conductivités thermiques en fonction de la fraction volumique pour différents modèles

La loi donnant les valeurs les plus proches de celles de SLADE (utilisé comme source expérimentale) est la loi des mélanges modifiée dotée d'un paramètre β avec $\beta = 88,1\%$.

Des relations^{43,44,45,46} ont été proposées pour évaluer la conductivité d'un massif poreux. Elles comportent un facteur de forme ou une description phénoménologique de ce problème. Ces relations sont bien adaptées à un solide poreux ou à un renfort ayant une conductivité thermique négligeable. Or λ_r / λ_m vaut environ 1/10 pour l'oxyde d'étain, ce qui limite leur usage.

Les conductivités de l'argent et du cuivre en fonction de la température sont disponibles dans la littérature. Nous n'avons pas trouvé d'étude de l'évolution avec la température de la conductivité thermique et de la capacité calorifique du SnO_2 tel qu'il est utilisé dans les matériaux de contacts. La seule étude⁴⁷ que nous avons trouvée concerne une application du SnO_2 comme substrat pour les capteurs de gaz. Ce matériau est dopé avec MnO_2 pour faciliter le frittage et les tailles de grains sont du même ordre que celles du SnO_2 de notre matériau. La conductivité thermique à l'ambiante trouvée par ces auteurs est comparable à celle donnée par les Handbooks pour le SnO_2 . Cependant, nous avons fait un calcul dans lequel le SnO_2 présentait une conduction thermique 50% plus importante que celle que nous avons utilisée. Du fait de la faible fraction de SnO_2 dans le matériau et du rapport des conductivités, la conductivité de l'Ag- SnO_2 12%W n'augmente dans ce cas que de moins d'1%. L'effet du dopage avec MnO_2 est donc considéré comme du second ordre sur l'évolution avec la température de la conductivité thermique de l'Ag- SnO_2 . Il pourrait être intéressant par la suite de disposer d'une étude de l'évolution de la conductivité thermique de l'Ag- SnO_2 utilisé pour les contacts électriques.

L'évolution en température de la conductivité thermique volumique d'Ag, de l'Ag- SnO_2 12%W et de Cu est donnée à la figure 2.3.

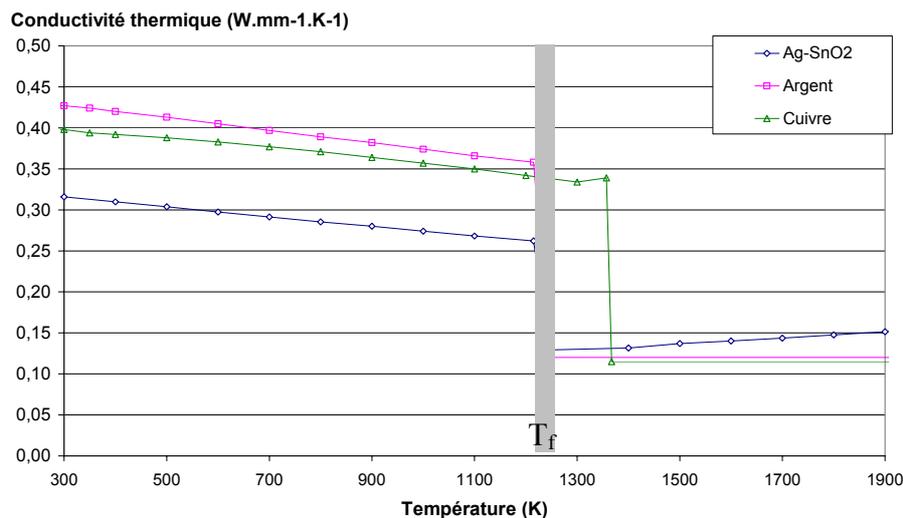


Figure 2.3. Conductivités thermiques d'Ag, Ag- SnO_2 12%W et de Cu en fonction de la température

Des mesures de conductivité thermique faites au LGEP⁴⁸ sur des barres d'Ag-SnO₂ 12%W mises en série avec des barres de cuivre OFHC (utilisé comme référence) donnent une conductivité de 276 W.m⁻¹.K⁻¹, soit une valeur sensiblement inférieure à celle SLADE. La conductivité était supposée indépendante de la température. Le calcul de la capacité calorifique volumique effectué au moyen de la loi des mélanges donne 2,45.10⁻³ J.K⁻¹.mm⁻³ soit une diffusivité thermique de 128,9 mm².s⁻¹.

2.1.4. Capacité calorifique

La capacité calorifique est définie comme la dérivée en température de l'enthalpie ou de l'énergie interne du matériau. Elle varie peu pour un matériau ne subissant pas de transformation physique mais elle évolue fortement en cas de changement d'état. Pour un matériau pur passant de T₁ à T₂ (avec T₁<T_f<T₂), on a :

$$H = \int_{T_1}^{T_f} C_{p_{solide}} dT + L_f + \int_{T_f}^{T_2} C_{p_{liquide}} dT \quad (2.17)$$

Avec H : enthalpie du matériau

C_p : capacité calorifique

L_f : chaleur latente de fusion

Cela conduit à une fonction du type :

$$H(T) = C_{p_{solide}}.(T-T_1) + L_f . \text{Heaviside}(T-T_f) + C_{p_{liquide}}.(T-T_f). \text{Heaviside}(T-T_f) \quad (2.18)$$

Avec Heaviside : fonction de HEAVISIDE définie telle que .

$$\text{Heaviside}(x) = 0 \text{ pour } x < 0 \text{ et Heaviside}(x) = 1 \text{ pour } x > 0.$$

Le passage à la dérivée transforme donc l'échelon correspondant au changement d'état en un Dirac. Pour faciliter la convergence de la solution numérique, nous avons utilisé la solution de DEVAUTOUR : le Dirac est transformé en créneau d'une largeur en température d'environ 30K. Sa hauteur est donc de L_f/30.

La figure 2.4 présente l'évolution avec la température de la capacité calorifique de l'argent, de l'Ag-SnO₂ et du cuivre.

Pour toutes les propriétés, qu'elles soient thermophysiques ou mécaniques, nous avons étalé les changements de valeur dus aux changements d'état sur 30K. Ils ont lieu pour l'argent à partir de 1215K.

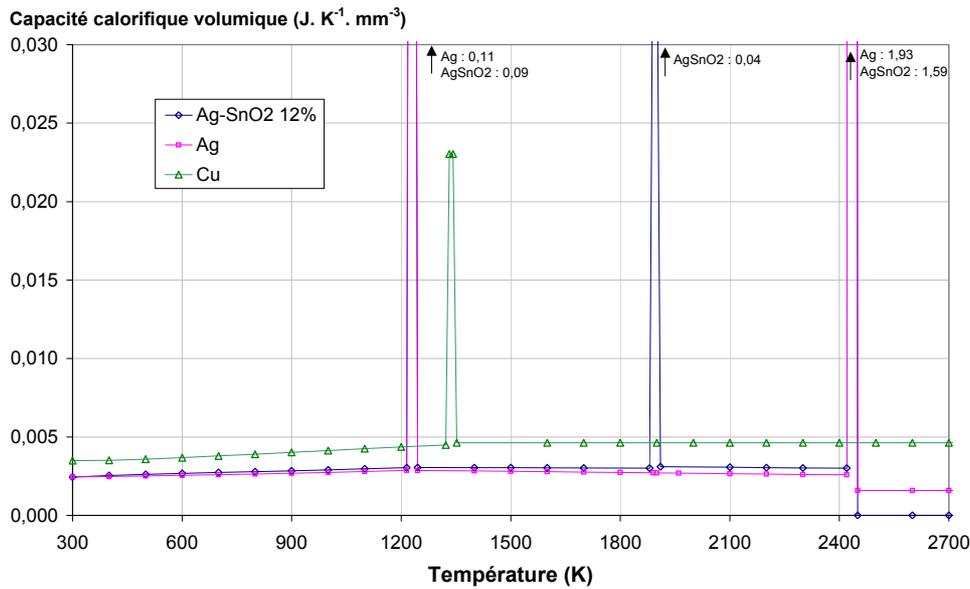


Figure 2.4. Capacités calorifiques volumiques d'Ag, Ag-SnO₂ et de Cu en fonction de la température

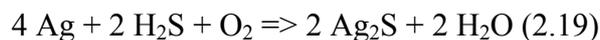
Les pics n'ont pu être représentés à pleine échelle sous peine d'écraser le graphique. Leur valeur maximale est cependant indiquée.

2.1.5. Inertie chimique

La surface des contacts peut-être oxydée par l'air ou par les gaz contenus dans le contacteur. Il se forme alors un film isolant qui augmente la résistance de contact et provoque une surchauffe. Aussi, à la fermeture, l'actionneur du contacteur ou du disjoncteur doit pouvoir casser ce film pour permettre le passage du courant. Le film ne doit donc être ni trop épais, ni trop résistant.

Le cuivre s'oxyde irréversiblement à l'air ambiant.

L'oxyde d'argent, Ag₂O, se décompose à partir de 430K. Ce dernier est éliminé par l'arc électrique. L'argent est donc préféré au cuivre pour les matériaux de contact en milieu oxydant. Toutefois, l'argent a tendance à se sulfurer suivant la réaction :



La formation de sulfure est particulièrement pénalisante dans les atmosphères corrosives. A haute température, le sulfure d'argent Ag₂S forme des points de connexion entre les deux surfaces de contacts (du fait de la résistance de contact plus importante pour le sulfure que pour le métal) et donc entraîne l'apparition d'une soudure.

La contamination de surface par oxydation, par corrosion, par formation de films par diffusion thermique, par condensation, par chimisorption, ou encore par usure mécanique est une cause

importante de défaillance des contacts électriques^{49,50}. Cependant, l'arc généré a pour effet de nettoyer la surface d'un certain nombre d'impuretés. De plus, ce genre de problème se pose uniquement dans les atmosphères corrosives pour les matériaux à base d'argent.

2.1.6. Tenue mécanique

Une faible contrainte à rupture tend à favoriser l'érosion mais permet de casser facilement un pont soudé et donc d'améliorer le pouvoir antisoudure des contacts. Les valeurs bibliographiques des principales caractéristiques mécaniques de l'argent et de l'Ag-SnO₂ sont données dans le chapitre 4.

2.2. Différents types de matériaux de contact

Les matériaux de contact ont généralement comme élément principal l'argent ou le cuivre.

2.2.1. Matériaux à base de cuivre

Le cuivre est privilégié pour les applications haute tension sous vide ou sous SF₆ ou pour les petits calibres, en raison de son faible coût. On trouve principalement des pseudo-alliages de cuivre-chrome⁵¹ et de cuivre – tungstène.

Les supports de contacts mobiles peuvent être en cuivre – béryllium, pour ses propriétés mécaniques après revenu (même si le béryllium pose maintenant des problèmes de nocivité pour l'homme et l'environnement), en cuivre – nickel – silicium, pour sa faible résistivité, en cuivre – nickel – étain ou en acier revêtu de cuivre pour leur faible coût. On trouve aussi des pièces de cuivre revêtues d'argent pour améliorer les propriétés de conduction électrique et diminuer l'oxydabilité.

Les principaux défauts du cuivre sont sa tendance au soudage aux fortes intensités et à l'oxydation sous air. Il est donc utilisé sous vide ou sous atmosphère inerte.

2.2.2. Matériaux à base d'argent

MICHAL et SAEGER⁵² ont montré qu'il n'existe actuellement aucun matériau à base d'argent capable de satisfaire toutes les applications électrotechniques. Il existe donc une large gamme de matériaux utilisés pour permettre de répondre aux différentes exigences.

2.2.2.1. Argent pur ou dopé

L'argent est très bon conducteur mais sa faible résistance mécanique, sa tendance au soudage sous fort courant, son coût et surtout la faible endurance électrique des contacts d'argent font qu'il n'est jamais utilisé pur.

Il est possible de doper l'argent avec un métal dur comme le nickel. Les propriétés mécaniques sont améliorées mais la conductivité thermique diminue de manière très importante du fait des perturbations du réseau provoquées par le second métal. On trouve ainsi Ag-Ni 99,85/0,15 wt% souvent appelé « argent dur ».

2.2.2.2. Alliages

L'ajout d'un second métal plus dur permet d'améliorer le comportement mécanique mais cela se fait au détriment de la conductivité. Ainsi, l'ajout de 15% de Cd à l'argent fait passer sa conductivité de 108% IACS à 35% IACS. On trouve cependant des alliages d'argent – cuivre et d'argent – palladium⁵³ (pour diminuer la tendance à la sulfuration de l'argent) pour les applications subissant de faibles courants comme les interrupteurs domestiques.

2.2.2.3. Pseudo-alliages

Les pseudo-alliages sont des matériaux composites frittés constitués de deux phases métalliques. Ils sont de meilleurs conducteurs thermiques ou électriques que les alliages équivalents.

On trouve des pseudo-alliages d'Ag-Ni ou d'Ag-W. Ils ont une bonne tenue à la soudure, une résistance à l'érosion comparable à celle de l'Ag-SnO₂⁵⁴, une conductivité moins importante que celle de l'argent pur mais qui reste acceptable. Par contre, la faible ductilité du second métal rend la mise en forme difficile pour les proportions importantes de nickel ou de tungstène. On trouve aussi des fils extrudés d'AgNi. Cependant, la forte résistivité des pseudo-alliages par rapport aux composites limite leur utilisation aux petits calibres.

2.2.2.4. Composites à Matrice Métallique (CMM)

Les CMM occupent une place de choix dans l'industrie des contacts électriques. Contrairement aux pseudo-alliages, la seconde phase des CMM n'est pas métallique. Les structures cristallines de la matrice et du renfort ne sont pas cohérentes, ce qui pose des problèmes d'interface mais facilite aussi la rupture de la soudure. Par contre, ils ont souvent une meilleure conductivité électrique que les alliages ou pseudo-alliages. Ainsi, l'Ag-CdO a une conductivité électrique de 65% IACS contre 35% pour un pseudo-alliage Ag-Cd à même proportion d'argent. Outre l'Ag-CdO, longtemps utilisé et maintenant abandonné en Europe pour des raisons environnementales, on trouve trois composites très utilisés : Ag-WC, Ag-SnO₂ et Ag-C.

2.2.2.4.1. Argent - carbures de tungstène Ag-WC

L'Ag-WC peut être obtenu par infiltration de l'argent dans un squelette réfractaire ou par précipitation. Il a de bonnes propriétés mécaniques et des conductivités meilleures que les Ag-MeO. Il est très utilisé pour les disjoncteurs de puissance. Son érosion reste cependant forte par rapport à celle de l'Ag-SnO₂, ce qui interdit son usage dans les contacteurs.

2.2.2.4.2. Argent - oxydes d'étain Ag-SnO₂

Ce composite contient des dispersoïdes d'oxyde d'étain. La céramique augmente de manière notable la résistance mécanique du contact tandis que la conductivité électrique est réduite en fonction du pourcentage en volume de SnO₂⁵⁵, du fait du caractère isolant électrique du SnO₂.

On trouve des Ag-SnO₂ 88/12 wf% et 92/8 wf% dans les contacteurs ou dans les relais pour automobiles⁵⁶. L'Ag-SnO₂ seul a tendance à mal fritter en raison du peu d'affinité entre l'argent et l'oxyde d'étain. CuO, Bi₂O₃, WO₃^{57,58} ou TeO₂⁵⁹ permettent d'améliorer la mouillabilité du SnO₂ par Ag, quelquefois au détriment des performances électriques. Un grand nombre d'éléments ont été breveté⁶⁰ mais Bi₂O₃ et CuO sont les plus utilisés.

L'Ag-SnO₂ avait initialement été développé pour remplacer l'Ag-CdO en raison des problèmes de toxicité et de pollution. Cependant, la plus grande stabilité thermique de l'Ag-SnO₂ a entraîné une augmentation des problèmes de ségrégation, de la porosité et des phénomènes d'endommagement par fissuration^{61,62} ainsi qu'une plus forte résistance de contact⁶³. Ce matériau présente toutefois un

meilleur comportement à la fermeture sous fort courant⁶⁴. Enfin, le temps de stagnation de l'arc est réduit pour des contacts sains en Ag-SnO₂⁶⁵.

Ce matériau est celui actuellement utilisé dans les contacteurs basse tension de puissance avec des proportions de 8 à 15%⁶⁶ massique en oxyde d'étain (YAMAKASI *et al*⁶⁷ ont testé des contacts ayant jusqu'à 18% en SnO₂). La proportion de SnO₂ dépend de l'application envisagée, c'est à dire du type de contacteur, du type de charge, du courant d'emploi et des contraintes de fabrication de l'appareil⁶⁸.

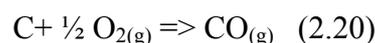
La tendance actuelle est à la réduction de la taille des dispersoïdes. HERINGHAUS *et al.*⁶⁹ ont montré qu'un espacement entre dispersoïdes inférieur à 100 nm conduit à une chute de ductilité dommageable pour l'endurance du contact.

2.2.2.4.3. Argent – graphite.

Le graphite est une forme allotropique du carbone, qui se caractérise par un fort module d'élasticité et une forte limite élastique dans le plan de base de la structure hexagonale. Il possède une densité, un coefficient de dilatation et une conductivité thermique très inférieures à celles de l'argent, ce qui peut poser des problèmes de contraintes interfaciales. Il est utilisé pour sa résistance à la soudure : les fibres de carbone, constituées de graphite dont l'axe c est perpendiculaire à l'axe des fibres, agissent comme des concentrateurs de contraintes⁷⁰ qui affaiblissent le matériau et permettent une diminution de la surface de contact effective Ag - Ag. Le pouvoir de non-soudure du contact augmente et la rupture de la soudure est plus facile. De plus, le carbone ne fond pas.

L'interface entre les fibres et l'argent n'est pas cohérente mais la présence de fibres dures dans la matrice molle permet une augmentation notable de la résistance mécanique. Cependant, elles peuvent aussi provoquer un effet « bambou » lors de la compression du contact : les forces de pression passent par les fibres et non par la matrice, ce qui nuit à la qualité du contact.

Le mécanisme dominant d'interaction avec l'arc est la réaction entre le carbone et l'oxygène de l'air :



Cette réaction est possible au-delà de 900K. Le bilan volumique gazeux de la réaction est positif : elle permet donc une augmentation locale de la pression qui chasse l'arc.

L'arrangement du carbone a une grande importance. La forte anisotropie due à la structure du carbone conduit à 3 types de comportement possibles selon que les fibres de carbone ou les feuillets de graphite sont orientés perpendiculairement, parallèlement à la surface de contact ou n'ont pas d'orientation préférentielle. Les structures parallèles conduisent à une fissuration entre l'Ag-C et la sous-couche d'Ag du fait de l'affaiblissement structural provoqué par l'alignement des fibres ou des feuillets. Les feuillets sont désorientés par la fissure en raison de la déformation plastique générée en pointe de fissure. La fissuration perpendiculaire à la surface est en revanche considérablement ralentie. Dans les structures perpendiculaires, le délaminage de la pastille est plus difficile mais la propagation de fissures perpendiculaires à la surface est grandement facilitée.

Il a été montré que des particules sphériques de carbone conduisent à une meilleure durée de vie que des particules allongées⁷¹ en raison d'un effet d'entaille moins prononcé.

Les contacts ayant de grosses particules de graphite tendent à moins s'éroder mais forment des soudures plus difficiles à casser⁷². Cela s'explique par un espacement plus important des particules entre elles.

2.3. Procédés de fabrication des contacts électriques Ag-MeO

2.3.1. Elaboration des poudres

La métallurgie des poudres permet d'obtenir des composites à grains fins et à haute limite d'élasticité. Il existe quatre grandes familles de procédés permettant de fabriquer des poudres de matériaux de contact électrique (figure 2.5).

| Mélangeage état solide | Oxydation interne | Broyage réactif | Précipitation |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| Mélangeage en voie humide | Oxydation directe | Broyage sous oxygène | Précipitation d'Ag sur les particules de SnO ₂ en suspension |
| Mélangeage en voie sèche | Oxydation en lit fluidisé | Broyage avec apport solide d'oxygène | |
| | Oxydation à forte pression d'oxygène | Broyage haute température | |

Tableau 2.6. Les différents procédés d'élaboration des poudres d'Ag-SnO₂

D'autres procédés encore au stade expérimental comme la projection thermique donnent des résultats intéressants⁷³.

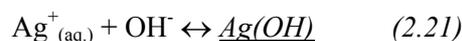
2.3.1.1 Oxydation interne

L'oxydation du métal en MeO est réalisée in situ par un gaz (généralement l'oxygène) sur un alliage Ag-Me atomisé. Elle est principalement utilisée pour Ag-CdO et pour Ag-SnO₂. Elle est possible si les rapports de diffusivité de l'oxyde et du métal permettent la diffusion de l'oxygène dans le matériau sous l'effet de sa pression partielle dans l'air. Elle aboutit à une dispersion fine des grains d'oxyde, à une absence de porosité et à une bonne résistance à l'érosion mais aussi à des tailles de grains inhomogènes entre le centre et la périphérie. L'application à Ag-SnO₂ nécessite souvent un apport d'additifs tels que In⁷⁴. SHEN et GOULD⁷⁵ ont montré que l'Ag-CdO obtenu par oxydation interne avait un comportement mécanique plus fragile que celui obtenu par métallurgie des poudres, ce qui peut nuire à la résistance à l'érosion.

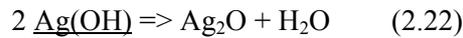
2.3.1.2. Précipitation chimique

Les poudres de composite sont obtenues par précipitation d'hydroxyde autour de particules de SnO₂⁷⁶. Le précipité est alors calciné pour donner de l'Ag-SnO₂.

La formation du précipité Ag(OH) s'écrit :



La déshydratation de l'hydroxyde d'argent s'écrit :



L'oxyde d'argent est alors grillé pour obtenir l'argent. Ce procédé donne une dispersion fine et homogène en présence d'oxyde de cuivre CuO.

2.3.1.3. Broyage réactif

La mécanosynthèse rencontre de nos jours un intérêt grandissant dépassant largement le cadre des contacts électriques. Elle consiste à faire subir à des poudres d'argent et de renfort un broyage très énergétique qui augmente l'énergie de surface des composés et conduit ainsi à la formation de composites métastables assez homogènes. Des auteurs^{77,78} ont ainsi pu synthétiser une nanopoudre d'Ag-SnO₂ à partir d'Ag₃Sn et d'Ag₂O selon à la réaction :



2.3.2. Elaboration des contacts

Les pastilles que nous avons utilisé sont élaborées selon les étapes suivantes : pressage, frittage, calibration et recuit. Les contraintes résiduelles générées pendant le calibrage sont relaxées par des traitements de recuit. Le recuit permet la restauration et la recristallisation des grains : l'accroissement de température permet l'annihilation des défauts dans les joints de grains. Une sous-couche d'argent est ajoutée pour permettre le brasage de la pastille sur son support. La figure 2.5 montre la forme d'un rivet de contact en Ag-SnO₂⁷⁹.

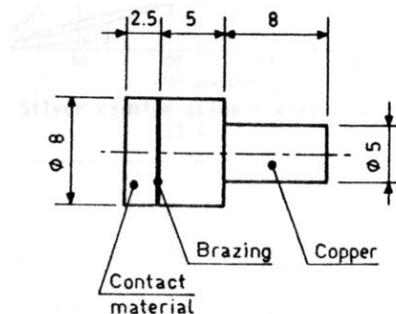


Figure 2.5. Structure d'un rivet d'Ag-SnO₂

Il existe aussi des contacts en Ag-SnO₂ produits par extrusion⁸⁰ et présentant des comportements comparables à ceux obtenus par frittage.

2.4. Comportement des matériaux de contact durant un arc électrique

L'arc électrique a de nombreux effets sur les contacts. Le matériau est alors soumis à de très fortes contraintes thermomécaniques, à des changements d'état violents ou à des décompositions (figure 2.6⁸¹).

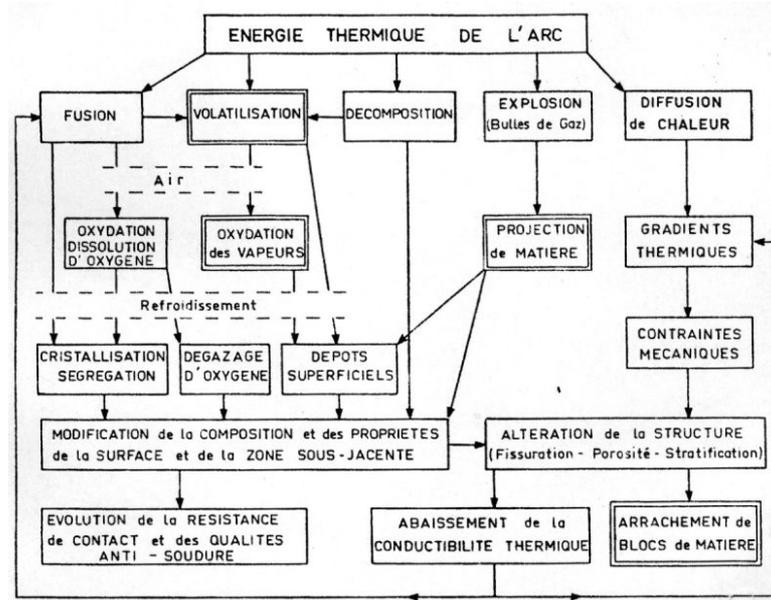


Figure 2.6. Effet de l'arc électrique sur un contact en matériaux composites (d'après DOREMIEUX⁸¹)

Cependant, cet arc a une utilité : il limite la tension à ses bornes et l'énergie électromagnétique qu'il devrait dissiper⁸².

Par la suite, nous allons présenter quelques phénomènes dont les contacts électriques font l'objet.

2.4.1. Changements de phase dus à l'arc sur les contacts

2.4.1.1. Vaporisation

La perte de matière par vaporisation est prépondérante quand la température maximale atteinte est proche du point d'ébullition. La perte par vaporisation d'un matériau dépend de la masse molaire de l'espèce passant en phase vapeur et de l'aire des surfaces. Si l'érosion d'un composite est due principalement à la vaporisation, la nature du renfort n'aura que peu d'influence sur l'érosion⁸³.

Le contact peut aussi être le siège d'émission de jets de plasmas.

2.4.1.2. Fusion

La fusion du matériau, sous l'effet de la pression ionique de l'arc, intéresse la zone au contact du pied de l'arc. La matière fondue est alors chassée sur les cotés. Une collerette apparaît. Si la vitesse du front

liquide est suffisante, des gouttelettes seront éjectées radialement⁸⁴ comme sur la figure 2.8. Il peut y avoir aussi présence de gouttelettes d'éjection axiale⁸⁵ due au retour élastique du bain fondu suite à l'interruption de l'arc. Celles-ci vont conduire à un transfert de matière entre électrodes.

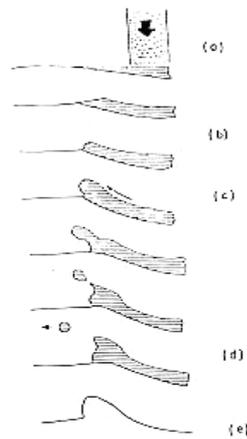


Figure 2.7. Modèle d'éjection radiale de HANTZSCHE (d'après CHABRERIE)

Enfin, le bain peut être soumis à des gradients de température, des effets de thermocapillarité induits par effet MARANGONI et par effet inductif qui vont le mettre en mouvement et entraîner l'éjection de gouttelettes de métal liquide⁸⁶ (figure 2.8).

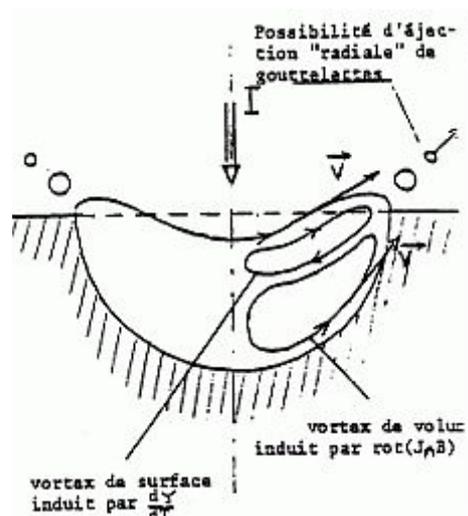


Figure 2.8. Mise en rotation du bain fondu par effet MARANGONI et effet inductif

L'effet MARANGONI est la mise en rotation du bain liquide sous l'effet de l'existence d'une surface libre et d'un gradient thermique vertical⁸⁷. L'effet inductif est la mise en rotation du bain liquide sous

l'effet des forces de LAPLACE. Les caractéristiques du bain fondu, et donc l'éjection des gouttelettes dépendent fortement de la nature du renfort. Ainsi, la présence de SnO₂, du fait de l'augmentation de viscosité, va entraîner une réduction de la mobilité du bain fondu. Celui-ci aura un aspect plus granuleux mais avec des vagues liquides d'une amplitude plus faible que pour l'Ag pur⁸⁸. Le mouillage du renfort par l'argent a alors une grande importance et requiert souvent l'ajout de dopants.

JEANNOT *et al*⁸⁹ ont utilisé des faisceaux laser pour évaluer les caractéristiques du matériau après fusion et ont obtenu des résultats comparables à ceux des essais électriques.

2.4.2. Dissociation des oxydes et oxydation

De nombreux renforts subissent des transformations. Ces réactions consomment une part importante de l'énergie transmise par l'arc aux électrodes.

La solubilité de l'oxygène dans l'argent augmente avec la température : lors du refroidissement d'argent liquide, l'oxygène dissous repasse dans l'atmosphère et peut conduire à du rochage. Le rochage est un phénomène produit au cours de la solidification d'un métal ou d'un alliage, par expulsion de gaz dissous, se traduisant par le gonflement de la croûte superficielle ou par des boursouffures ou craquelures. Cependant, cet effet est difficile à dissocier des dégagements provoqués par les gaz occlus lors du frittage.

2.4.3. Contraintes thermomécaniques dans les contacts

Le chauffage rapide des contacts peut entraîner deux types de fissuration.

Chocs thermiques. Lors du chauffage de la zone d'impact, si le matériau est fragile et que les contraintes thermomécaniques dépassent la contrainte à rupture du matériau, la plasticité ne permettra pas de dissiper toute l'énergie : des fissures vont apparaître. Une analyse thermoélastique⁹⁰ permet de distinguer un critère de performance des matériaux soumis à un choc thermique. Si les échanges de chaleur sont rapides, si la pièce est volumineuse ou faiblement conductrice, l'écart minimal de température R conduisant à la rupture sera donné par :

$$R = \sigma_R (1 - \nu) / E \alpha \quad (2.24)$$

Avec σ_R : contrainte à rupture du matériau,

ν : coefficient de Poisson,

E : module d'Young,

α : coefficient de dilatation linéaire.

Les valeurs élevées de résistance à la rupture, de conductivité thermique, et de faibles valeurs de module d'Young et de coefficient de dilatation sont censés opposer une bonne résistance à la fissuration.

Fatigue thermique. Des variations cycliques de température peuvent conduire aussi à de l'endommagement par fissuration, même si les contraintes thermomécaniques générées sont

inférieures à la contrainte à rupture. On va alors s'intéresser à la propagation des fissures plutôt qu'à leur amorçage.

Les fissures générées par les contraintes thermomécaniques conduisent à une augmentation importante des conductivités transverses et à une érosion accélérée⁹¹. Les fissures dans Ag-SnO₂ sont provoquées par les joints de grains hétérogènes du composite, favorisant l'initiation et la propagation de fissure mais le mouillage par l'argent liquide des fissures peut boucher et ponter certaines fissures, ce qui peut entraîner une chute de contrainte en pointe de fissure⁹².

Enfin, dans les matériaux relativement fragiles comme l'Ag-SnO₂ ou l'Ag-CdO, la coalescence des fissures peut entraîner des phénomènes d'arrachement de blocs synonymes de forte érosion⁹³.

Conclusion

Les contacts électriques sont le siège de nombreux phénomènes apparaissant lors de l'ouverture ou de la fermeture des circuits sous courant. Ces phénomènes, de natures très diverses, conduisent à des spécifications très précises des propriétés physiques que doivent présenter les contacts. Ces caractéristiques sont d'ordre électrique, thermophysique, mécanique ou résultent de contraintes de fabrication et de mise en forme.

Les matériaux de contact les plus utilisés comportent une matrice argent. Ce sont le plus souvent des composites à matrice métallique, comme l'argent - carbone Ag-C ou l'argent - oxyde d'étain Ag-SnO₂.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'Ag-SnO₂, à l'Ag et à Cu (correspondant au support des pastilles de contact électrique). Nous avons dès lors proposé une évolution avec la température de la capacité calorifique et de la conductivité thermique de ces trois matériaux.

Nous avons aussi présenté les principales techniques d'élaboration de pastilles de contact électrique et les principaux effets de l'arc électrique sur les matériaux.

Dans le chapitre qui suit nous allons décrire le vieillissement de la microstructure de trois matériaux de contact électrique.

Bibliographie du chapitre 2

- ³¹ HAUG R., L'arc électrique aux contacts, in : Le contact électrique – phénomènes physiques et matériaux, ed. L. Féchant, Hermès, pp. 199-245, 1996
- ³² BAUCCIO M., ASM Engineered Materials Reference Book, ASM International, 2nd ed, 1994
- ³³ Binary alloy phase diagrams, ASM International, second edition, 1990
- ³⁴ WASTIAUX S., WELTER J.M., Matériaux pour supports de contacts électriques, in : Le contact électrique – phénomènes physiques et matériaux, ed. L. Féchant, Hermès, pp. 597-637, 1996
- ³⁵ ASHBY M.F., WATERMAN N. A., Elsevier materials selector, vol. 1, Elsevier, 1991
- ³⁶ LALANDE, J. Etude de matériaux de contact électrique Ag-SnO₂ : frittage et rôle des additifs ; microstructures et propriétés, Thèse, Paris 6, 2002
- ³⁷ PASCAL P., Nouveau traité de chimie générale, Masson, 1957, tome III
- ³⁸ BRANDES E.A., Smithells Metals reference book – 6th edition, Butterworths, 1995, p14-10
- ³⁹ WATERMAN T. E., HIRSCHHORN H. J., Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. Vol. 3: Ceramics, ed. A. Goldsmith, MacMillan, New York, 1961, p 431
- ⁴⁰ SLADE P.G., Electrical contacts - Principles and applications, Marcel Dekker, 1999
- ⁴¹ CLYNE T.W., Thermal and electrical in MMCs, in : Comprehensive composite materials, vol. 3 Metal matrix composites, éd. T.W. Clyne, Pergamon, pp. 447-468, 2000
- ⁴² Cité dans : CLYNE T.W., WITHERS P.J., An introduction to metal matrix composites, Cambridge Univ. press, 1993
- ⁴³ MONTES J.M., RODRIGUES J.A., HERRERA E.J., Thermal and electrical conductivities of sintered powder compacts, Powder metallurgy, 46, (3), pp. 251-256, 2003
- ⁴⁴ MURABAYASHI M., TAKAHASHI Y., MUKAIBO T., Effect of porosity on the thermal conductivity of ThO₂, Journal of nuclear science and technology, 6, (11), pp. 47-52, 1969
- ⁴⁵ LOEB A.L., Thermal conductivity: VIII. A theory of thermal conductivity of porous materials, Journal of the American ceramic society, 37, (2), pp. 96-99, 1954
- ⁴⁶ ARGENTO C., Modélisation du comportement thermique et mécanique des poudres métalliques. Application à la compaction isostatique à chaud, Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1994

- ⁴⁷ FAYETTE S., SMITH D.S., SMITH A., MARTIN C., Influence of grain size on the thermal conductivity of tin oxide ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 20, (3), pp 297-302, 2000
- ⁴⁸ Site Internet : <http://www.lgep.supelec.fr/>
- ⁴⁹ ANTLER M., Effect of surface contamination on electric contact performance, IEEE circuits and devices magazine, 3, (2), pp. 8-20, 1987
- ⁵⁰ KULWANOSKI G., GAYNES M., SMITH A. et al., Electrical contact failure mechanisms relevant to electronic packages, in : Electrical contacts 1991, Proceedings of the 37th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 184-192, 1991
- ⁵¹ YANG Z., WEI S., QIU C et al., Anti-welding property and fracture mechanism of CuCr contact materials, in : Electrical contacts 1992, proceedings of the 38th IEEE Holm conference on electrical contacts, p. 91-94, 1992
- ⁵² MICHAL R., SAEGER K.E., The application of silver-based contact materials in air-break switching devices for power engineering, in : Electrical contacts 1988, proceedings of the 34th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 121-127, 1988
- ⁵³ LAMBERT C., Les matériaux pour contacts massif, in : Le contact électrique – phénomènes physiques et matériaux, ed. L. Féchant, Hermès, pp. 519-571, 1996
- ⁵⁴ HERZ K., SAUTER E., Erosion, welding and contact resistance characteristics of several powder metallurgical silver contact materials, in : Proceedings of the 12th international conference, on electrical contacts, pp.215-221, 1984
- ⁵⁵ FECHANT L., Appareillage électrique à BT - Généralités. Principes. Technologie. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique, D 4860
- ⁵⁶ KSIEZAREK S., BESZTAK B., Wires used in the production of electric contacts, Wire journal international, 33, (4), pp. 208-213, 2000
- ⁵⁷ HERINGHAUS F., BRAUMANN P., KOFFLER A. et al., Quantitative correlation of additive use and properties of Ag-SnO₂-Based contact materials, in : Proceedings of the 21st international conference on electrical contacts, pp. 443-446, 2002
- ⁵⁸ HAUNER F., JEANNOT D., McNEILLY K., Advanced Ag-SnO₂ contact materials with high total oxide content, in : Proceedings of the 21st international conference on electrical contacts, pp. 452-456, 2002
- ⁵⁹ LAMBERT C., WEBER D., COUPEZ S., GUERLET J.P., A new doped silver tin oxide material with improved electrical behavior, in : Electrical contacts 1989, proceedings of the 35th IEEE Holm conference on electrical contacts, pp. 69-78, 1989